

3273-181P

EP28851 (3)

XP-002268780

AN - 1978-34357A [19]

CPY - MITU

DC - E13

FS - CPI

IC - C07D313/04

MC - E07-A03C

M3 - [01] J5 M320 M280 F130 J521 N050 N160 N340 N111 N112 N113 N114 M510
M521 M530 M540 M720 M413 M902

PA - (MITU) MITSUBISHI CHEM IND LTD

PN - JP53034789 A 19780331 DW197819 000pp
- JP60016436B B 19850425 DW198521 000pp

PR - JP19760109667 19760913

RR - 00357

XIC - C07D-313/04

AB - J53034789 In the method for purifying epsilon-caprolactone comprising distilling a reaction mixt. contg. epsilon-caprolactone as obt'd. by oxidn. of cyclohexanone to remove impurities, improvement comprises removing high boiling components prior to the distn.

- Since the reaction mixt. usually contains cyclohexanone in an amt. 3-10 times that of epsilon-caprolactone, and high boiling components are present in a diluted state, the loss of epsilon-caprolactone by the heating-evaporation operation is very small. In the subsequent distn. of cyclohexanone, the high boiling components are no longer present in the tower bottom so that the loss of epsilon-caprolactone can be decreased to about 1/5 of that caused in a conventional purification process.

- The high boiling components include caprolactone oligomers, caprolactone polymers, hydroxycaproic acid and other unconfirmed high boiling substances. Removal of these high b.pt. components is usually conducted by distn. at >270 degrees C, pref. >300 degrees C (normal press).

IW - PURIFICATION EPSILON CAPROLACTONE PREPARATION OXIDATION CYCLOHEXANONE
DISTIL AFTER REMOVE HIGH BOILING COMPONENT

IKW - PURIFICATION EPSILON CAPROLACTONE PREPARATION OXIDATION CYCLOHEXANONE
DISTIL AFTER REMOVE HIGH BOILING COMPONENT

NC - 001

OPD - 1976-09-13

ORD - 1978-03-31

PAW - (MITU) MITSUBISHI CHEM IND LTD

TI - Purificn. of epsilon-caprolactone prep'd. by oxidn. of cyclohexanone -
by distilling after removing high boiling components

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53-34789

⑪Int. Cl².
C 07 D 313/04

識別記号
⑫日本分類
16 E 518.1

厅内整理番号
6347-44

⑬公開 昭和53年(1978)3月31日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全4頁)

⑭ε-カブロラクトンの精製法

⑮特 願 昭51-109667

⑯出 願 昭51(1976)9月13日

⑰發明者 滝川幸雄
北九州市八幡西区西王子町3番
555-13号

⑱發明者 岡信孝

北九州市若松区大井戸町6番6
号

⑲出願人 三菱化成工業株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5
番2号

⑳代理人 弁理士 長谷川一 外1名

明細書

1 発明の名称

ε-カブロラクトンの精製法

2 特許請求の範囲

(1) シクロヘキサンを酸化して得たε-カブロラクトンを含む反応混合物を蒸留することにより不純物を除去するε-カブロラクトンの精製法において、未反応シクロヘキサンの蒸留工程よりも前に高沸ハルクを除去することを特徴とするε-カブロラクトンの精製法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、ε-カブロラクトンの精製法に関するものである。

さらに詳しくは、本発明は蒸留によりε-カブロラクトンを精製する方法の改良に関する。

ε-カブロラクトンはポリエステルポリオール、ε-カブロラクトンなどの原料として工業的に有用な化合物である。

ε-カブロラクトンの製造法としては、例え

ば、シクロヘキサンをアセトアルデヒドとともに酸化する方法が代表的である。この方法により得られる反応混合物中には、ε-カブロラクトンの他に、酢酸、未反応シクロヘキサン、アセトアルデヒドなどが含まれている。これらの不純物は通常、蒸留により沸点の低いものより順次除去されるが、ε-カブロラクトンは高温では重合しやすいという性質を有する。したがつて、酢酸、アセトアルデヒドの除去は容易にできるが、沸点の高いシクロヘキサン(常圧沸点155.6°C)の蒸留は困難である。すなわち、シクロヘキサンの蒸留は、減圧で行なつても実際の塔底温度は100°C以上の高温となり、ε-カブロラクトンの損失が大きくなることは避けられない。従来、この欠点を改良するためには、例えば、蒸留塔内の滞留時間を短かくしたり、また、環流比を小さくしたりすることが提案されているが、未だ十分ではなかつた。

本発明者等は上記実情に鑑み、シクロヘキサンの蒸留工程におけるε-カブロラクトンの

損失を防止する方法につき検討をしたところ、
「一カブロラクトンの損失原因が粗「一カブロラクトン中に含有される高沸ハルツ成分に起因することを見い出した。等に、シクロヘキサンの蒸留工程では塔底に「一カブロラクトンとともに高沸ハルツ成分が析出された形で存在するので、「一カブロラクトンの損失が著しい結果となる。本発明者等はこの知見に基づき更に検討を進めたところ、シクロヘキサンの蒸留工程よりも前に、例えば塔底より高沸ハルツ成分を除く蒸留を行なうと、シクロヘキサンの蒸留工程での「一カブロラクトンの損失が格段に少なくなるばかりか、その後の蒸留工程でも「一カブロラクトンの損失が殆んどなくなることを確認し本発明を完成した。

すなわち、本発明の要旨は、シクロヘキサンを酸化して得た「一カブロラクトンを含む反応混合物を蒸留することにより不純物を除去する「一カブロラクトンの精製法において、未反応シクロヘキサンの蒸留工程よりも前に高沸

ハルツを除去することを特徴とする「一カブロラクトンの精製法に存する。

本発明を詳細に説明するに、本発明の精製法が適用される「一カブロラクトンの製造方法としては、シクロヘキサンを酸化する方法であればよく、例えば、シクロヘキサンとアセトアルデヒドとを共酸化する方法、シクロヘキサンを過酢酸あるいは過酸化水素にて酸化する方法などが挙げられる。これら反応により得られた、「一カブロラクトンを含有する反応混合物より不純成分を除去して精製「一カブロラクトンを得るが、例えば、シクロヘキサンをアセトアルデヒドとともに酸化して得た反応混合物は通常、「一カブロラクトンのほか、酢酸、シクロヘキサン、アセトアルデヒド、その他精製不明の副生物などの不純成分を含んでおり、不純成分は沸点の低い化合物より順次、蒸留により除去される。例えば、先ず、アセトアルデヒド(常圧沸点70°C)、次いで酢酸(常圧沸点110°C)、シクロヘキサン(常圧沸点

155.6°C)と除去し、最後に「一カブロラクトン(常圧沸点235.3°C)を蒸留により分離回収する。

本発明の精製法はシクロヘキサンの蒸留工程よりも前に予め高沸ハルツ成分を除去することを必須要件とするものである。高沸ハルツ成分とは例えば、カブロラクトンオリゴマー、カブロラクトンポリマー、ヒドロキシカブロン酸、その他構造不明の高沸物である。通常、高沸ハルツ成分の除去操作は例えば、270°C以上、好ましくは300°C以上(常圧)の沸点のものを蒸留分離して除去することにより行なわれる。蒸留に際しては、常圧沸点337.5°Cのジビン酸が一部分気相側に行く程度の温度、圧力条件が好都合である。高沸ハルツ成分の分離は通常の単蒸留装置で実施できるが、上昇塩膜型蒸発器(ケスナー型)又は汎下膜型蒸発器を使用すると、蒸留時間が短かく「一カブロラクトンの損失が少ないので好ましい。

本発明の精製法による高沸ハルツ成分の除去

工程では、通常、「一カブロラクトンに対して2~10倍量のシクロヘキサンが共存しており、高沸ハルツ成分が析出された状態で存在するので、加热蒸発操作を行なつても「一カブロラクトンの損失は極めて少ない結果となる。また、この段階で高沸ハルツ成分を除去することにより、後のシクロヘキサンの蒸留時には塔底に高沸ハルツ成分が高濃度で存在することがなくなるので、「一カブロラクトンの損失は少なくなるのである。

本発明を具体的に実施するには、例えば、第1図に示すような精製プロセスで行なうことができる。以下、シクロヘキサンとアセトアルデヒドの共酸化により得られた反応混合物を例にとり説明する。

先ず、反応混合物をパイプ(7)よりアセトアルデヒド分離塔(1)に供給し、アセトアルデヒドをパイプ(8)より回収する。この分離塔(1)の条件は、通常、塔頂で圧力が500~2000 Torr、好ましくは260~1500 Torr、温度が10~40°Cで

特開昭33-34789(3)

ある。次いで、塔底成分は酢酸分離塔(2)に供給され、パイプ(9)より酢酸を回収する。この操作は塔頂の圧力を5~100 Torr 程度にして実施される。続いて、塔底成分は蒸発装置(3)に送られ、ここで加熱によりガスと霧状の液滴との混合物となされ、サイクロン型ミスト分離器(4)に送られる。ここで高沸ハルツ成分を分離し、高沸ハルツ成分はパイプ8より抜き出される。蒸発装置での加熱は通常、150℃以上の熱風又は熱気を用いて行なわれるが、(3)に送られた混合物の約95%以上が気化されるような条件が好ましい。(4)で高沸ハルツ成分を除去した後のガスはシクロヘキサン分離塔(5)へ供給する。シクロヘキサン分離塔(5)では例えば5 Torr 程度の高真空中で塔頂温度を150℃程度としてシクロヘキサンをパイプ10より回収する。塔底成分は最後に「一カブロラクトン精留塔(6)」に供給し、頂部のパイプ11より「一カブロラクトン精留品を得る。この精留塔(6)の温度もできるだけ低くして例えれば、95℃前後の塔頂温度とする。

るのがよい。また、蒸留残渣はパイプ9より抜き出し、精製系の途中に循環してもよい。

上述した本発明の精製法によれば、シクロヘキサンの蒸留工程での「一カブロラクトンの損失が従来法の約5分の1に減少するので工業的に好ましい。

次に、本発明を参考例及び実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその宗旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

参考例 [「一カブロラクトンの製造例】

内容積30Lの攪拌機付流通式オートクレーブに、シクロヘキサン 63.9 重量kg、アセトアルデヒド 36.1 重量kg、触媒としてナフテン酸コバルトをコバルトとして9 ppm含む混合液を19.2 L/hrの割合で供給し、一方、酸素 9 容積%から成る混合ガスを酸素として9.0モル/hrとなるように供給し、反応温度50℃、圧力1.0kg/cm²で連続反応を行つた。

得られた反応混合物を分析したところ、「一カブロラクトン 11.1 重量kg、酢酸 34.4 重量kg、アセトアルデヒド 0.9 重量kg、シクロヘキサン 48.1 重量kg、その他成分 5.3 重量kg の割合であつた。

実施例

上記参考例で得られた反応混合物を第1図に示す精製装置を用いて精製した。先ず、パイプ(7)より反応混合物を1.6 kg/hrの割合で供給すると同時にアセトアルデヒド分離塔(1)の塔底温度を下げるためシクロヘキサンと等モルの酢酸エチルを供給し第1表に示す操作条件で精製を行ないパイプ9より精製「一カブロラクトンを192g/g/hrの割合で得た。なお、反応混合物と同時に加えた酢酸エチルは酢酸分離塔(2)で酢酸と共に留去した。

第1表

	温 度 (°C)		压 力 (Torr)
	塔 頂	塔 底	
アセトアルデヒド分離塔	19.6	105	760
酢 酸 分 隔 塔	25.7	106	60
蒸 發 装 置	230 *	-	-
シクロヘキサン分離塔	25	139	5
「一カブロラクトン精留塔	9.5	204	5

* 加熱ジャケット温度

このような試験に際し、各蒸留工程における「一カブロラクトンの損失率を測定した。その結果を第2表に示す。

比較例

高沸ハルツ成分を除去しないことを除いては実施例と同一条件で「一カブロラクトンを精製し、損失率を測定した。その結果を第2表に併記する。

特開昭53-34789 (4)

第 2 表

	イーカプロラクトン損失率(%)	
	実施例	比較例
総 損 失 率	3.8	17.7
アセトアルデヒド分離塔	1.6	1.6
酢 酸 分 離 塔	0.4	0.4
蒸 發 器	0	—
シクロヘキサン分離塔	1.6	14.9
イーカプロラクトン精留塔	0.2	0.8

ノン分離塔、(6)はイーカプロラクトン精留塔を示す。

出 願 人 三 菲 化 成 工 业 有 限 公 司
代 理 人 弁 理 士 長 谷 川 一 朗
性 别 / 名

第 2 表の結果から、本発明の精製法の方がイーカプロラクトンの総損失率が低いことが判る。特に、シクロヘキサン分離塔での損失率の差は非常に大きいことが判る。

「 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の精製法の一例を示すフローリートであり、(1)はアセトアルデヒド分離塔、(2)は酢酸分離塔、(3)は上昇薄膜型蒸発器、(4)はサイクリロン型ミスト分離器、(5)はシクロヘキサ

第 1 図

